

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-143368

⑬ Int.Cl.<sup>4</sup>

H 01 M 4/50  
10/24

識別記号

庁内整理番号

2117-5H  
8424-5H

⑭ 公開 昭和62年(1987)6月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 密閉型アルカリマンガン二次電池

⑯ 特 願 昭60-283367

⑰ 出 願 昭60(1985)12月16日

|         |            |               |             |
|---------|------------|---------------|-------------|
| ⑱ 発 明 者 | 近 藤 正 嗣    | 門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 今 沢 計 博    | 門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 沢 井 忠      | 門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑱ 発 明 者 | 百 瀬 敬 吾    | 門真市大字門真1006番地 | 松下電器産業株式会社内 |
| ⑰ 出 願 人 | 松下電器産業株式会社 | 門真市大字門真1006番地 |             |
| ⑰ 代 理 人 | 弁理士 中尾 敏男  | 外1名           |             |

PTO 2003-3689

S.T.I.C. Translations Branch

明 細 書

1. 発明の名称

密閉型アルカリマンガン二次電池

2. 特許請求の範囲

二酸化マンガンを主正極活物質、亜鉛を主負極活物質、アルカリ水溶液を電解液とした密閉型電池であって、二酸化マンガン100重量部に対して、酸化銀を5～20重量部添加した密閉型アルカリマンガン二次電池。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、密閉型アルカリマンガン二次電池の改良に関するものである。

従来の技術

従来まで、この種の密閉型二次電池で充放電サイクル特性の向上については数多くの提案があるが、定電圧で長時間充電された場合の耐圧特性向上については、負極活物質である亜鉛に酸化亜鉛を加えるなどわずかの提案しかなされていない。

発明が解決しようとする問題点

この種の二次電池は一般に耐圧試験中に、電解液の水分解が生じ、正極より酸素ガスが、また負極より水素ガスが発生する。そのために電池膨張が生じ、ひどい時には破裂を生じる。前述したように負極側から発生する水素ガスに対しては、負極に酸化亜鉛を混入させる等の方法によりかなりの改良がなされてきたがそれでも不充分であり、正極から発生する酸素ガスによる電池膨張もあり、現在まで広く実用化されるには至っていない。

本発明は、従来のガス発生による電池膨張、破裂という問題点を解決することによって、耐圧特性に優れた密閉型アルカリマンガン二次電池を提供することを目的とするものである。

問題点を解決するための手段

前述の問題点を解決するために、本発明は主正極活物質である二酸化マンガン100重量部に対して酸化銀を5～20重量部の間で添加したものである。

作用

この範囲の酸化銀を主正極活物質である二酸化

マンガンに添加することにより、酸化銀の優れた充電特性、中でも耐圧特性が電池系を支配し、耐圧テストの電圧まで急激に電池電圧が上昇し、電池に流れる充電電流が急激に減少する。従って従来のように正極が二酸化マンガンのみで構成された電池のように耐圧テストの電圧まで、電池電圧が徐々に上昇し、その耐圧電圧まで長い時間かかって達し、その間電池に充電電流が流れ続け、結果としてガス発生が多くなることなく、耐圧特性にすぐれた密閉型アルカリマンガン二次電池を得ることができる。

#### 実施例

以下第1図を用いて、本発明の一実施例を説明する。第1図はボタン型アルカリマンガン二次電池の断面図である。本実施例では直径11.6mm、高さ3.0mmの電池を用いた。

第1図において、1は鉄にニッケルメッキした正極ケース、2は本発明による正極であり、主正極活物質である二酸化マンガン100重量部に酸化銀を20重量部添加したものである。

3は鉄にニッケルメッキした正極リング、4はポリエチレンのグラフト重量膜からなるセパレータ、5はセルローズからなる含浸材、6はナイロンよりなる封口リング、7は亜鉛を主体とし添加物としての酸化亜鉛を含んだ負極活物質、8はニッケル-ステンレス鋼-銅の三層クラッド材より成型された負極端子をかねる封口板である。

本発明の電池と従来の電池との比較試験の結果を以下説明する。なお本試験は、第1表に示す酸化銀量を混入させた正極で行った。

第1表

| 電池名                     | A | B | C | D  | E  |
|-------------------------|---|---|---|----|----|
| 二酸化マンガン100重量部に対する酸化銀重量部 | 0 | 2 | 5 | 10 | 20 |

ここで、電池Aは従来の酸化銀を含まない電池である。これらの電池を用いて耐圧テストを行い電池の膨張量をmm単位で表わしたのが第2表である。

第2表

| テスト条件<br>電池名 | 1.90V, 25℃耐圧テスト |        |        |        |        | 1.75V, 25℃耐圧テスト |        |        |        |        |
|--------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|-----------------|--------|--------|--------|--------|
|              | A               | B      | C      | D      | E      | A               | B      | C      | D      | E      |
| テスト時間        | 500時間           | 1000時間 | 1500時間 | 2000時間 | 2500時間 | 500時間           | 1000時間 | 1500時間 | 2000時間 | 2500時間 |
| 膨張量          | +0.05           | 0      | 0      | 0      | 0      | +0.05           | 0      | 0      | 0      | 0      |
|              | +0.15           | 0      | 0      | 0      | 0      | +0.03           | 0      | 0      | 0      | 0      |
|              | +0.20           | 0      | 0      | 0      | 0      | +0.03           | 0      | 0      | 0      | 0      |
|              | +0.25           | 0      | 0      | 0      | 0      | +0.03           | 0      | 0      | 0      | 0      |
|              | +0.40           | 0      | 0      | 0      | 0      | +0.05           | 0      | 0      | 0      | 0      |

第2表より明らかなように、電池の膨張は耐圧テストの電圧に依存するが、一般にこの種の二次電池で必要とされている耐圧テスト1.75～1.90Vで2000時間の基準で判断する時、従来の電池A及び酸化銀の混入量が二酸化マンガン100重量部に対して、2重量部である電池Bでは2000時間以内で電池膨張が認められる。一方、酸化銀の混入量が5重量部以上の電池C、D、Eでは電池膨張はなかった。この原因について解析してみると、第2図に示すように耐圧テスト中の電圧と電流の変化が従来の電池Aと本発明の電池Cとで明らかな差が認められた。即ち、従来の電池Aでは耐圧テスト電圧に電池電圧が達するに長い時間が必要であり、電池に流れる電流も高く、この間ガス発生が認められた。一方、本発明の電池Cではある一定時間後、急激に電池電圧が上昇して耐圧テスト電圧に達し、電流もその後は急激に減少する。この電池では、電圧の急上昇まではガス発生は認められず、正極では $Ag_2O \rightarrow AgO$ なる反応が、負極では負極中の $ZnO \rightarrow Zn$ なる反応に電流

が使われているものと思われる。また電圧上昇後は電流は極めて小さいため、耐圧テストの必要時間2000時間内ではガス発生も極めて小さく、電池膨張に至らないことがわかった。

本発明において、酸化銀の添加量を20重量部までと規制したのは酸化銀はkg当り5〜7万円と高価な材料であり、この種の二酸化マンガ二次電池への添加量としては、価格的に問題であるためである。また下限の5重量部については、2重量部の酸化銀添加の電池Bでは耐圧テスト2000時間で電池膨張が確認されるためである。

#### 発明の効果

以上の結果より明らかなように、主正極活物質である二酸化マンガに、この二酸化マンガ100重量部に対して、酸化銀を5〜20重量部添加することによって、耐圧特性にすぐれ、かつ経済的な密閉型アルカリマンガ二次電池を得ることができる。

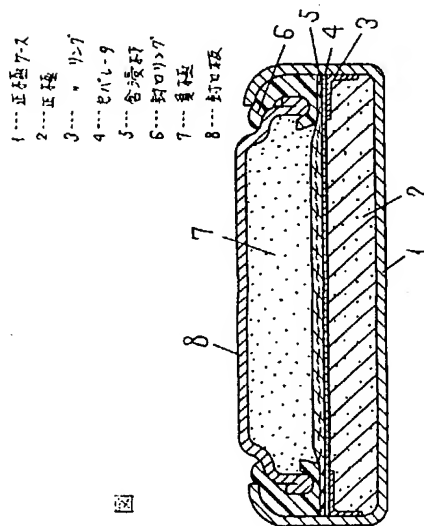
#### 4、図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例における密閉型アルカ

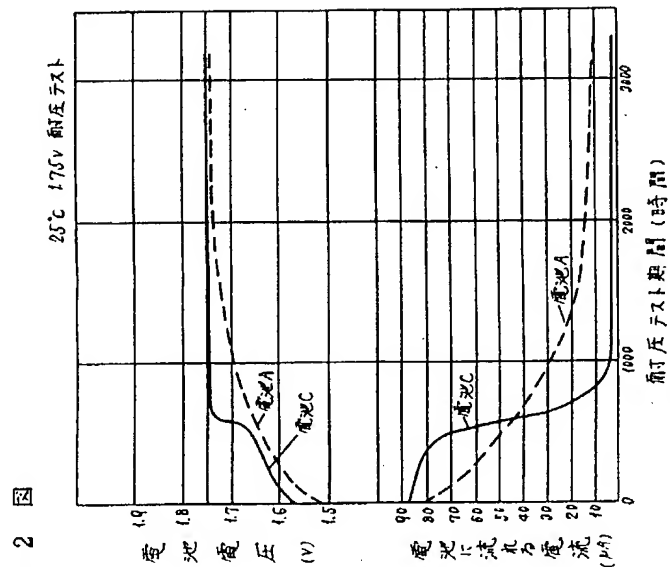
リマンガ二次電池の縦断面図、第2図は本発明の実施例における25℃、1.75V耐圧テストの結果を示す図である。

1……正極ケース、2……本発明の正極、3……正極リング、4……セパレータ、5……含浸材、6……封口リング、7……負極、8……封口板。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほかり名



第1図



第2図

PTO 03-3689

Japanese Kokai Patent Application  
No. Sho 62[1987]-143368

CLOSED ALKALINE-MANGANESE SECONDARY CELL

Masatsugu Kondo, et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE  
WASHINGTON, D.C. JUNE 2003  
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

JAPANESE PATENT OFFICE  
PATENT JOURNAL (A)  
KOKAI PATENT APPLICATION NO. SHO 62[1987]-143368

|                               |                      |               |
|-------------------------------|----------------------|---------------|
| Int. Cl. <sup>4</sup> :       | H 01 M               | 4/50<br>10/24 |
| Sequence Nos. for Office Use: | 2117-5H<br>8424-5H   |               |
| Filing No.:                   | Sho 60[1985]-283367  |               |
| Filing Date:                  | December 16, 1985    |               |
| Publication Date:             | June 26, 1987        |               |
| No. of Inventions:            | 1 (Total of 3 pages) |               |
| Examination Request:          | Not filed            |               |

CLOSED ALKALINE-MANGANESE SECONDARY CELL

[Mippei-gata arukari mangan niji denchi]

|            |  |
|------------|--|
| Inventors: | Masatsugu Kondo, et al.                |
| Applicant: | Matsushita Electric Industry Co., Ltd. |

[There are no amendments to this patent.]

Claim

A closed alkaline-manganese secondary cell characterized in that it is a closed cell in which manganese dioxide is used as the primary anode activator, zinc is used as the primary cathode activator, an alkaline solution is used as an electrolyte, and 5-20 weight parts of silver oxide is added to 100 weight parts of manganese dioxide.

Detailed explanation of the invention

Industrial application field

The present invention pertains to an improvement of a closed alkaline-manganese secondary cell.

### Prior art

While many proposals have been made regarding improvements of the charging/discharging characteristic of a closed alkaline-manganese secondary cell of said type, only a few have been proposed as far as improvements of its dielectric withstanding characteristic when it is charged for a long time using a constant voltage are concerned.

### Problem to be solved by the invention

In the case of a secondary cell of said type, in general, water-cracking of the electrolytes occurs. As such, an oxygen gas is generated from the anode, and a hydrogen gas is generated from the cathode. As a result, the cell gets expanded or even explodes in a severe case. Although [the problem with] the aforementioned hydrogen gas generated from the cathode has been improved fairly well using a method in which zinc oxide is mixed into the cathode, it is not quite sufficient in that the cell still gets expanded by the oxygen gas generated from the anode, so that it has not yet become popular for practical utilization.

The purpose of the present invention is to present a closed alkaline-manganese secondary cell with an excellent dielectric withstanding trait by solving the conventional problem of the expansion or explosion of a cell due to the gas generated.

### Means to solve the problem

In order to solve the aforementioned problem, in the present invention, 5-20 weight parts of silver oxide are added to 100 weight parts of manganese dioxide serving as the primary activator.

### Function

When silver oxide is added to the manganese dioxide serving as the primary activator in said range, the excellent charging characteristic of the silver oxide, in particular, the dielectric withstanding trait, takes over the entire cell. As such, the cell voltage rises to the withstanding test voltage quickly, and the charging current in the cell drops quickly. Therefore, as with the conventional cell in which the anode is made only of manganese dioxide, the cell voltage rises gradually to the withstanding test voltage while taking a long time to reach said withstanding voltage. Meanwhile, the charging current continues to flow in the cell, and an increase in the gas to be generated is eliminated as a result, so that a closed alkaline-manganese secondary cell with an excellent dielectric withstanding trait can be obtained.

### Application example

An application example of the present invention will be explained based on Figure 1. Figure 1 is a cross-sectional view of a button-type alkaline-manganese secondary cell. In the present application example, a cell with the diameter of 11.6 mm and a height of 3.0 mm was used.

In Figure 1, 1 is an anode case made of nickel-plated iron, and 2 is an anode in accordance with the present invention for which 20 weight parts of silver oxide are added to 100 weight parts of manganese dioxide.

3 is an anode ring made of nickel-plated iron, 4 is a separator made of a graft-weighted polyethylene film, 5 is a soaking member made of cellulose, 6 is a sealing ring made of nylon, 7 is a cathode activator containing zinc oxide, an additive comprising mainly zinc, and 8 is a sealing plate serving also as a cathode terminal formed with a 3-layer clad member comprising nickel, stainless steel, and copper.

The results of a comparison test between the cell of the present invention and the conventional cell will be explained below. Furthermore, the present test was conducted using anodes mixed with the amounts of silver oxide shown in Table 1.

Table 1

| ① 電池 No.                   | A | B | C | D  | E  |
|----------------------------|---|---|---|----|----|
| ② 二酸化マンガンの100重量部に対する酸化銀重量部 | 0 | 2 | 5 | 10 | 20 |

Key: 1 Cell No.  
2 Weight parts of silver oxide relative to 100 weight parts of manganese dioxide

Here, A is a conventional cell containing no silver oxide. The withstanding test was conducted using these cells, and the expansivities of the cells measured in the unit of mm are shown in Table 2.

Table 2

| ④<br>テスト条件<br>電池<br>③<br>テスト<br>時間 |  | 1.90V, 25℃耐圧テスト⑤ |       |   |   |   | 1.75V, 25℃耐圧テスト⑤ |   |   |   |   |
|------------------------------------|--|------------------|-------|---|---|---|------------------|---|---|---|---|
|                                    |  | A                | B     | C | D | E | A                | B | C | D | E |
| 500時間                              |  | +0.06            | ○     | ○ | ○ | ○ | ○                | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 1000時間                             |  | +0.15            | ○     | ○ | ○ | ○ | ○                | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 1500時間                             |  | +0.20            | ○     | ○ | ○ | ○ | ○                | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 2000時間                             |  | +0.25            | +0.03 | ○ | ○ | ○ | +0.03            | ○ | ○ | ○ | ○ |
| 2500時間                             |  | +0.40            | +0.07 | ○ | ○ | ○ | +0.05            | ○ | ○ | ○ | ○ |

- Key: 1 Test time  
 2 Hours  
 3 Cell No.  
 4 Rest condition  
 5 Withstanding test

As is clear from Table 2, while cell expansion is dependent on the voltages used for the withstanding tests, in general, when a withstanding test based on the standard of 1.75-1.90 V for 2000 h required of a secondary cell of said type is used, cell expansion is observed within 2000 h for conventional cell A and cell B containing 2 weight parts of silver oxide relative to 100 weight parts of manganese dioxide. On the other hand, in the case of cells C, D, and E containing 5 weight parts or more of silver oxide, no cell expansion was observed. As a result of an analysis of the cause, conventional cell A and cell B of the present invention indicated clear differences in terms of changes in the voltage and the current during the withstanding test as shown in Figure 2. That is, conventional cell A took a long time for the cell voltage to reach the withstanding test voltage, the current flow in the cell was high, and gas was generated during said period. On the other hand, in the case of cell C of the present invention, the cell voltage raises suddenly and reached the withstanding test voltage after a fixed amount of time, and the current also drops suddenly thereafter. With said cell, no generation of gas is observed until the voltage rises suddenly, and it appears that the current is used for the reaction of  $\text{Ag}_2\text{O} \rightarrow \text{AgO}$  at the anode, and the reaction of  $\text{ZnO} \rightarrow \text{Zn}$  at the cathode. In addition, it was found that because the current was very small once the voltage had risen, a very small amount of gas was generated within the required 2,000 h of the withstanding test, so that the cell did not end up being expanded.

The amount of silver oxide to be added is limited to 20 weight parts in the present invention because it is an expensive material, that is, ¥50,000-¥70,000 per 1 kg, and it will be a problem in terms of cost when it is added in said amount to a manganese dioxide secondary cell of this type. In addition, the 5 weight parts is set as the lower limit because a cell expansion will



be observed of cell B for which 2 weight parts of silver oxide is added during the 2000 h of the withstanding test.

#### Effect of the invention

As is clear from the aforementioned results, when 5-20 weight parts of silver oxide relative to 100 weight parts of manganese dioxide is added to said manganese dioxide as the primary activator, an economical closed alkaline-manganese secondary cell with an excellent dielectric withstanding trait can be obtained.

#### Brief description of the figures

Figure 1 is a cross-sectional view of the alkaline-manganese secondary cell in the application example of the present invention, and Figure 2 is a diagram showing the results of the withstanding test at 25°C and 1.75 V in the application example of the present invention.

1 ... anode case; 2 ... anode of the present invention; 3 ... anode ring; 4 ... separator; 5 ... soaking member; 6 ... sealing ring; 7 ... cathode; and 8 ... sealing plate.

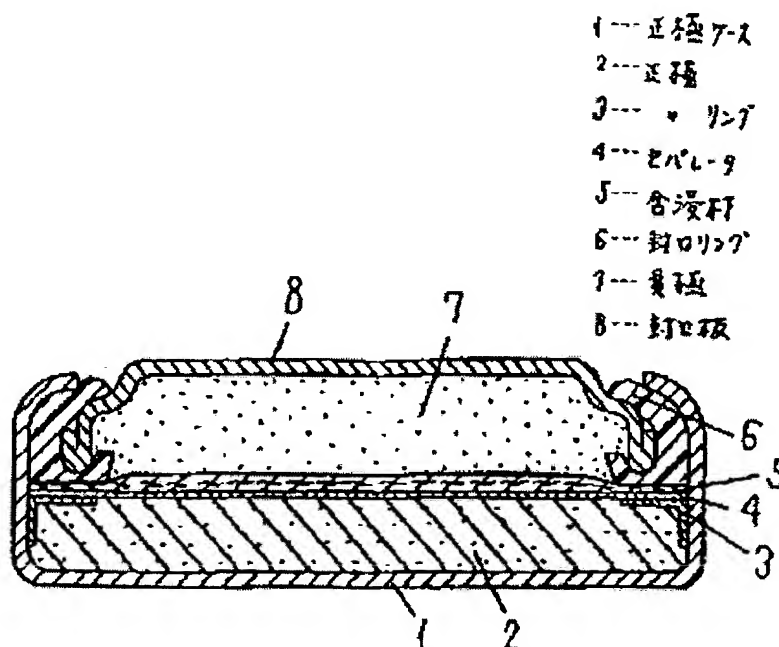
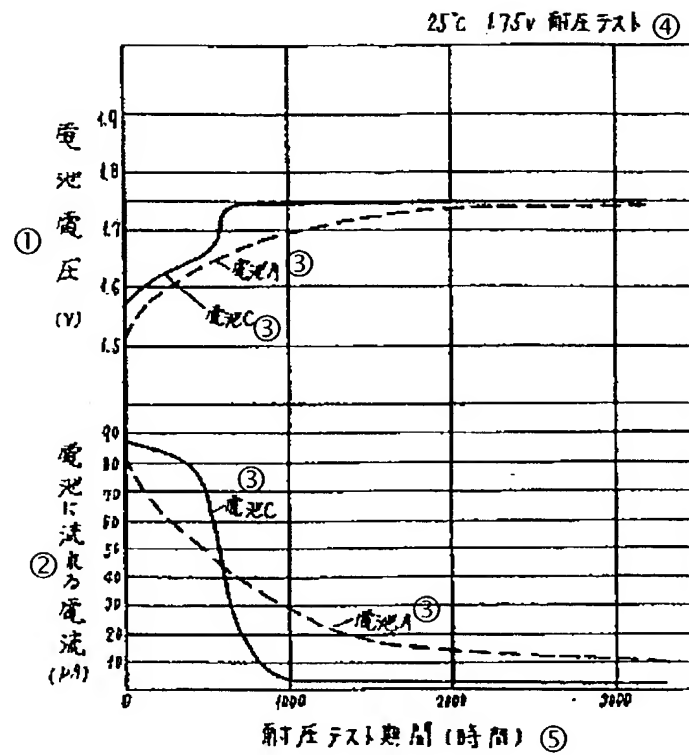


Figure 1

- Key:
- |   |                |
|---|----------------|
| 1 | Anode case     |
| 2 | Anode          |
| 3 | Anode ring     |
| 4 | Separator      |
| 5 | Soaking member |

- 6 Sealing ring
- 7 Cathode
- 8 Sealing plate

Figure 2



- Key:
- 1 Cell voltage
  - 2 Current flowing in cell
  - 3 Cell
  - 4 Withstanding test at 25°C and 1.75 V
  - 5 Withstanding test period (time)